

32/446(258)2^e ex

6-12-1993
Rijkswaterstaats

**Metingen voor het herbicide simazin in grondwater en
drainwater van twee fruitteeltpercelen**

**M. Leistra
A.E. van de Peppel-Groen
G. Bor
J.H. Smelt
J. Westerlaken
H. Veijer
C. Dekker-Kets**

Rapport 258

DLO-Staring Centrum, Wageningen, 1993



30 SEP. 1993

16n 581162*

REFERAAT

Leistra, M., A.E. van de Peppel-Groen, G. Bor, J.H. Smelt, J. Westerlaken, H. Veijer, C. Dekker-Kets, 1993. *Metingen voor het herbicide simazin in grondwater en drainwater van twee fruitteeltpercelen* Wageningen, DLO-Staring Centrum. Rapport 258. 40 blz.; 6 afb.; 9 tab.; 2 aanh.

De uitspoeling van het herbicide simazin uit twee kleigronden naar het bovenste grondwater werd onderzocht in het kader van de beoordeling van de geschiktheid van lage doseringen van dit middel voor geïntegreerde fruitteeltsystemen. Bemonstering van het drainagewater via putjes gaf verontreiniging van de monsters van bovenaf. De concentraties in het grondwater van het eerste proefveld lagen alle beneden 0,1 µg/l, de EG-drinkwaternorm. De concentraties van simazin in het grondwater van het tweede proefveld lagen veelal net boven de bepalingsgrens van 0,02 µg/l, terwijl er enkele relatief hoge waarden werden gemeten. De gemiddelde concentratie was 0,12 µg/l. Door verdunning in de intrekgebieden dalen deze concentraties beneden de drinkwaternorm.

Trefwoorden: geïntegreerde fruitteelt, onkruidbestrijding, uitspoeling, bestrijdingsmiddelen, bodem, drinkwater, gaschromatografie.

ISSN 0927-4499

©1993 DLO-Staring Centrum, Instituut voor Onderzoek van het Landelijk Gebied (SC-DLO)
Postbus 125, 6700 AC Wageningen
Tel.: 08370-74200; telefax: 08370-24812; telex: 75230 VISI-NL

DLO-Staring Centrum is een voortzetting van: het Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding (ICW), het Instituut voor Onderzoek van Bestrijdingsmiddelen, afd. Milieu (IOB), de Afd. Landschapsbouw van het Rijksinstituut voor Onderzoek in de Bos- en Landschapsbouw 'De Dorschkamp' (LB), en de Stichting voor Bodemkartering (STIBOKA).

DLO-Staring Centrum aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele schade voortvloeiend uit het gebruik van de resultaten van dit onderzoek of de toepassing van de adviezen.

Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze ook zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van DLO-Staring Centrum.

Project 7172

[047bw/wio]

Inhoud

| | blz. |
|--|------|
| Woord vooraf | 7 |
| Samenvatting | 9 |
| 1 Inleiding | 11 |
| 2 Werkwijzen | 13 |
| 2.1 Beschrijving van de proefvelden | 13 |
| 2.2 Neerslag en berekening | 15 |
| 2.3 Bemonstering | 17 |
| 2.3.1 Begingehalten in de bodem | 17 |
| 2.3.2 Putwater en drainwater | 18 |
| 2.3.3 Plaatsing en bemonstering van grondwaterbuizen | 20 |
| 2.4 Extractie | 24 |
| 2.4.1 Grondmonsters | 24 |
| 2.4.2 Watermonsters | 24 |
| 2.5 Gaschromatografische bepaling van simazin | 25 |
| 3 Resultaten en bespreking | 27 |
| 3.1 Begingehalten in de bodem | 27 |
| 3.2 Concentraties in putwater en drainwater | 29 |
| 3.3 Concentraties in het grondwater | 31 |
| 3.4 Enkele controlemetingen voor watermonsters | 32 |
| 4 Conclusies | 35 |
| Literatuur | 37 |
| Aanhangsels | |
| 1 De hoogte van de bovenkant van de grondwaterstandsbuizen ten opzichte van het referentiepunt | 39 |
| 2 Gehaltes van simazin in de bodem van de fruitteeltproefbedrijven te Numansdorp en Zeewolde in februari/maart 1990. | 40 |
| Tabellen | |
| 1 Eigenschappen van de bodem te Numansdorp | 13 |
| 2 Eigenschappen van de bodem te Zeewolde | 14 |
| 3 Gemiddelde diepte van de grondwaterspiegel bij de proefvelden te Numansdorp en Zeewolde | 23 |
| 4 Gehaltes van simazin in de bodem van de fruitteeltproefbedrijven te Numans | |

| | |
|---|------|
| | blz. |
| dorp en Zeewolde in februari/maart 1990. Gemeten met gaschromatografische methode 2 | 28 |
| 5 Concentraties van simazin gemeten in putwater en drainwater van de drie proefveldobjecten te Numansdorp | 30 |
| 6 Concentraties van simazin gemeten in putwater en drainwater van de drie proefveldobjecten te Zeewolde | 30 |
| 7 Concentraties van simazin gemeten in het grondwater van het proefveld te Numansdorp | 31 |
| 8 Concentraties van simazin gemeten in het grondwater van het proefveld te Zeewolde | 32 |
| 9 Gaschromatografische analyse met twee methoden van simazin in een reeks grondwatermonsters uit Zeewolde | 33 |
| Figuren | |
| 1 Cumulatieve neerslag gemeten op het fruitteelt-proefbedrijf te Numansdorp | 15 |
| 2 Cumulatieve neerslag gemeten op het fruitteelt-proefbedrijf te Zeewolde | 16 |
| 3 Ligging van de objecten en deelobjecten, waarvan de bodem werd bemonsterd voor de bepaling van de begingehalten van simazin | 18 |
| 4 Globale ligging van de bemonsteringsdrains, drainputten en verzamel-drain/hoofddrain in de objecten op de fruitteelt-proefbedrijven te Numansdorp en Zeewolde | 19 |
| 5 Plaatsing van de grondwaterbuizen op het proefveld Geïntegreerde Fruitteelt te Numansdorp | 21 |
| 6 Plaatsing van de grondwaterbuizen op het proefveld Geïntegreerde Fruitteelt te Zeewolde | 22 |

Woord vooraf

Dit onderzoek werd uitgevoerd in de periode voorjaar 1990 tot voorjaar 1992 in het kader van het project 'Uitspoeling van bestrijdingsmiddelen bij enkele teeltsystemen in de fruitteelt'. Het vond plaats op de fruitteelt-proefbedrijven te Numansdorp en Zeewolde, in samenwerking met de medewerkers van die bedrijven die de veldproeven hebben aangelegd en gegevens hebben verzameld. DLO-Staring Centrum heeft de meeste bemonsteringen en de analyses verricht. Het onderzoek werd gecoördineerd in de Werkgroep Geïntegreerde Fruitproductie. Het Proefstation voor de Fruitteelt te Wilhelminadorp stelde medefinanciering beschikbaar. Dank is tevens verschuldigd aan mevrouw ir J.W.H. van der Kolk en de heer W. Lugtenberg voor hun bijdragen aan dit onderzoek.

Samenvatting

Bij de ontwikkeling van geïntegreerde teeltsystemen in de fruitteelt tracht men het gebruik van chemische bestrijdingsmiddelen te verminderen. In situaties waarin deze middelen toch nodig zijn, worden bij voorkeur middelen met minimaal milieurisico gebruikt. In dit kader werd de uitspoeling van het herbicide simazin naar het grondwater onderzocht in proeven op de fruitteelt-proefbedrijven te Numansdorp en Zeewolde.

Vóór de eerste toepassing van simazin in het kader van de huidige proeven werd de bovenste meter van de bodem bemonsterd voor analyse van de residuen uit toepassingen in het verleden. In de bodem te Numansdorp resteerde maximaal 13,5% van de vroegere jaarlijkse dosering aan simazin van 0,6 kg/ha. In de bodem te Zeewolde was maximaal 37% over van een vroegere dosering van 0,38 kg/ha. Vanwege de storende invloed van achtergrondverbindingen bij de analyse is het moeilijk om het transport van zeer lage concentraties simazin door de bodem naar het grondwater te volgen.

De neerslag en de berekening in de studieperiode van voorjaar 1990 tot voorjaar 1992 werden vastgelegd. De totale hoeveelheden neerslag plus berekening lagen rond de langjarig gemiddelde neerslag. Te Numansdorp werden regelmatig water en voedingsstoffen toegevoerd via leidingen en druppelaars (fertigatie).

Monsters werden genomen van het bovenste grondwater, van het drainwater en van het water in de putten waarin de bemonsteringsdrains uitlopen. De concentraties van simazin werden gemeten via gaschromatografie met behulp van thermionische NP-detectie, waarbij de bepalingsgrens zeer laag was (0,02 µg/l).

In het putwater en drainwater van de bedrijven werden zeer wisselende concentraties simazin gemeten. Zowel uit waarnemingen als uit de metingen blijkt dat er vervuiling met materiaal vanaf het maaiveld plaatsvindt. De concentraties in het water bemonsterd via putten in de zwartstroken liggen aanzienlijk hoger dan in het water bemonsterd via putten in de onbehandelde grasstrook.

Na het langdurig uitpompen van de drainputten en het laten uitstromen van de drainbuizen te Numansdorp konden tenslotte redelijke drainwatermonsters worden verkregen. De zeer korte afvoerperiode voor de drainbuizen en de soms omgekeerde stroomrichting van het drainwater naar de drainputten te Zeewolde leveren problemen op voor de bemonstering.

Twaalf grondwaterstandsbuizen werden geplaatst op het object 'Gangbaar' (met toepassing van simazin) van elk van de proefbedrijven te Numansdorp en Zeewolde om het bovenste grondwater te bemonsteren. Enkele buizen werden geplaatst op het object 'Geïntegreerd II', dat niet met simazin werd behandeld. In alle grondwatermon-

sters genomen te Numansdorp lag de concentratie aan simazin beneden 0,1 µg/l, de EG-norm voor drinkwater.

Het gemiddelde van de concentraties simazin gemeten in de grondwatermonsters genomen uit het behandelde object te Zeewolde was 0,12 µg/l. Van deze monsters lag 68% beneden 0,1 µg/l, terwijl 91% beneden 0,2 µg/l lag. De twee hoogste waarden waren 0,62 µg/l en 1,25 µg/l. In enkele grondwatermonsters uit het object 'Geïntegreerd II' werd geen simazin aangetoond.

Op grond van het relatief hoge organische-stofgehalte van bodem te Zeewolde zou men relatief weinig uitspoeling van simazin verwachten. Mogelijk speelt uitspoeling via preferente stroombanen in deze kleigrond een rol.

Extracten van grondwatermonsters uit Zeewolde, met duidelijk meetbare concentraties, werden onderworpen aan een tweede gaschromatografische methode. Daarbij werd dezelfde orde van grootte van de concentraties van simazin gemeten als met de eerste methode. In een proef waarin watermonsters gedurende meer dan een jaar bij 4 °C in het donker werden bewaard, werd geen meetbare omzetting van simazin gemeten.

Aangezien het bovenste grondwater midden onder de behandelde zwartstroken werd bemonsterd, kan worden verwacht dat het grondwater-residu-niveau voor het hele proefveldobject ongeveer de helft is van het gemiddeld gemeten residu-niveau. In intrek-gebieden van drinkwaterwinningen zal aanzienlijke verdunning optreden, zodat de concentratie van simazin als gevolg van fruitteelt-toepassingen daalt beneden de EG-drinkwaternorm.

Het risico van uitspoelen van spoortjes simazin kan worden verminderd door het middel toe te passen na de periode in het voorjaar met mogelijke beregening tegen nachtvorstschade. Ook het gelijkmatig verdelen van de fertigatie in de tijd verkleint het uitspoelingsrisico.

1 Inleiding

In de fruitteelt wordt onderzoek verricht om duurzame teeltsystemen te ontwikkelen. Dit houdt onder andere in dat de gevolgen van de teeltmaatregelen voor het milieu tot een minimum worden beperkt. Getracht wordt het gebruik van chemische bestrijdingsmiddelen te beperken door integratie van mechanische, biologische en chemische gewasbescherming. Dit wordt aangeduid met 'Geïntegreerde Fruitproductie'. Daarbij is het gewenst dat de omvang en kwaliteit van de fruitproductie zo goed mogelijk in stand worden gehouden.

In gevallen waarin chemische bestrijdingsmiddelen moeilijk kunnen worden gemist, wordt er naar gestreefd middelen te gebruiken die het minste risico opleveren voor het milieu. Het huidige onderzoek richt zich op de beoordeling van het risico van uitspoelen van het herbicide simazin naar het bovenste grondwater. Dit herbicide wordt gebruikt om de stroken onder de fruitbomen onbegroeid te houden (zwartstroken). Aanzienlijke uitspoeling naar het grondwater zou het gebruik van dit water voor de drinkwatervoorziening in fruitteeltgebieden benadelen. Ook zou uitspoeling naar het oppervlaktewater (o.a. via drainbuizen) kunnen plaatsvinden, waardoor het waterleven kan worden beïnvloed.

In een inventariserend onderzoek is nagegaan wat de milieurisico's kunnen zijn van enkele bestrijdingsmiddelen die in aanmerking komen voor de geïntegreerde fruitteelt (Van der Kolk & Leistra, 1990). Daarbij werd vooral gelet op de risico's van uitspoelen naar het grondwater, van accumulatie in de bouwvoor en van effecten op bodemorganismen. Schattingen van de uitspoeling werden gemaakt op basis van berekeningen met het CTB-model PESTLA (Boesten & Van der Linden, 1991). Voor toepassing van simazin bij de maïsteelt op matig humeuze zandgrond in het voorjaar werd een gemiddelde uitspoelconcentratie geschat van 0,1 µg/l, met een traject van nihil tot 1,8 µg/l. De EG-norm voor bestrijdingsmiddel-residu in drinkwater ligt op 0,1 µg/l per verbinding. De schatting van de concentratie van simazin in het ondiepe grondwater onder een kleigrondprofiel was duidelijk lager: gemiddeld 0,006 µg/l, met een traject van nihil tot 0,2 µg/l. De kans op waterstroming langs preferente stroombanen in kleigronden (via diepere scheuren en gangen) geeft echter aanzienlijke onzekerheid ten aanzien van deze schattingen. Op grond van de berekeningen werd geschat dat een jaar na de toepassing nog ongeveer 5% van de simazin-dosering in de bouwvoor aanwezig is (Van der Kolk & Leistra, 1990).

De chemische naam van simazin is 6-chloor-N²,N⁴-diethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine. De oplosbaarheid van simazin in water bij 20 °C is 5 mg/l (Worthing & Hance, 1991), wat aangeeft dat de verbinding slecht oplosbaar is. De dampdruk bij 20 °C is 8,1 10⁻⁷ Pa (6,1 10⁻⁹ mm kwikdruk; Worthing & Hance, 1991). Het is een weinig vluchtige verbinding.

Simazin is een zwakke base met een pK_a-waarde van 1,7 (Worthing & Hance, 1991). De octanol/water-verdeling K_{ow} bedraagt 91,2. De coëfficiënt K_{om} voor de adsorptie

aan de organische stof in een reeks gronden bedroeg gemiddeld 59 dm³/kg (CTB, 1990), wat duidt op matige adsorptie. Voor de halveringstijd (DT50) in gronden bij 20 °C werd een gemiddelde waarde gemeten van 51 dagen (CTB, 1990).

Dit onderzoekverslag beschrijft allereerst de inrichting van de proefvelden 'Geïntegreerde Fruitproduktie' op de proefbedrijven te Numansdorp en Zeewolde (paragraaf 2.1). Bijzonderheden over neerslag en beregening worden gegeven in paragraaf 2.2. Bemonsterd werden:

- de bodem voor de begingehalten van simazin;
- het water in drainbuizen en drainputten;
- het bovenste grondwater (paragraaf 2.3).

De methoden voor de extractie en gaschromatografische analyse van simazin in grondmonsters en watermonsters worden beschreven (paragrafen 2.4 en 2.5). De resultaten van de metingen voor bodem en water worden gepresenteerd in hoofdstuk 3. Daarbij worden ook de resultaten van enkele controlemetingen beschreven. Tenslotte worden de conclusies gegeven in hoofdstuk 4.

2 Werkwijzen

2.1 Beschrijving van de proefvelden

In de veldexperimenten betreffende Geïntegreerde Fruitproductie, waaraan enkele instellingen in ons land meewerken, worden drie teeltsystemen met elkaar vergeleken:

- het teeltsysteem 'Gangbaar', waarin chemische bestrijdingsmiddelen worden gebruikt in een dosering van 75% van de aanbevolen dosering;
- het teeltsysteem 'Geïntegreerd I', met beperkt gebruik van chemische bestrijdingsmiddelen;
- het teeltsysteem 'Geïntegreerd II', met minimaal gebruik van chemische bestrijdingsmiddelen, aangevuld met het gebruik van biologische middelen en alternatieve gewasbeschermingsmethoden.

De proefvelden zijn aangelegd op de fruitteelt-proefbedrijven te Numansdorp (Zuid-Holland) en Zeewolde (Flevoland). Een algemeen overzicht over de opzet van de proefvelden is gegeven door Wertheim (1990).

Het perceel te Numansdorp waarop het proefveld eind 1989 is aangelegd, werd tot 1988 gebruikt voor de teelt van appels en peren. Voor beide gewassen werd hetzelfde schema voor de toepassing van simazin gehanteerd. Dit herbicide is vanaf 1966 ieder jaar op de zwartstroken gespoten in een dosering van 1,5 kg werkzame stof per hectare zwartstrook. In 1989 heeft het perceel braak gelegen. Eigenschappen van de bodem, zoals gemeten door het Laboratorium voor Bodem- en Gewasonderzoek (LBG) te Oosterbeek, zijn weergegeven in tabel 1. De toplaag bestaat uit zware zavel; beneden 0,4 m diepte wordt het profiel geleidelijk zandiger. Het organische-stof gehalte neemt af met de diepte.

Tabel 1 Eigenschappen van de bodem te Numansdorp.

Textuurklasse: zware zavel. Organische stof: matig humusarm. Nederlandse classificatie: Poldervaaggrond

| Laag (m) | Lutum (0-2 μ m) (%) | Silt (2-50 μ m) (%) | Organische- stofgehalte (%) | Kalkgehalte (%) | pH-KCL |
|-------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|--------------------|--------|
| 0-0,2 | 23,9 | 42,9 | 2,5 | 8,7 | 7,5 |
| 0,2-0,4 | 22,3 | 42,5 | 1,3 | 10,6 | 7,6 |
| 0,4-0,6 | 17,0 | 41,8 | 0,7 | 13,1 | 7,8 |
| 0,6-0,8 | 14,3 | 40,6 | 0,6 | 13,6 | 7,9 |
| 0,8-1,0 | 11,0 | 35,2 | 0,6 | 13,1 | 7,9 |

Op het betreffende proefperceel van het nieuwe fruitteelt-proefbedrijf te Zeewolde zijn tot 1988 akkerbouwgewassen geteeld. Op het perceel is simazin alleen in 1988 toegepast (in erwten) in een dosering van 0,38 kg werkzame stof per hectare. Ook hier heeft het land in 1989 braak gelegen. Eigenschappen van de bodem zijn weergegeven in tabel 2 (metingen LBG te Oosterbeek). Het hele profiel tot meer dan 1 m

diepte bestaat uit lichte klei; beneden een diepte van omstreeks 0,8 m is deze weinig gerijpt. Opvallend is de toename van het organische-stof gehalte met de diepte tot omstreeks 12% op 1 m.

Tabel 2 Eigenschappen van de bodem te Zeewolde.

Textuurklasse: lichte klei. Organische stof: matig humeus. Nederlandse classificatie: Nesvaaggrond

| Laag (m) | Lutum (0-2 μ m) (%) | Silt (2-50 μ m) (%) | Organische- stofgehalte (%) | Kalkgehalte (%) | pH-KCL |
|-------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|--------------------|--------|
| 0-0,2 | 34,6 | 46,0 | 2,3 | 8,9 | 7,5 |
| 0,2-0,4 | 33,1 | 49,9 | 3,8 | 8,2 | 7,5 |
| 0,4-0,6 | 33,2 | 49,9 | 7,9 | 6,8 | 7,5 |
| 0,6-0,8 | 38,1 | 44,4 | 10,8 | 5,2 | 7,4 |
| 0,8-1,0 | 35,9 | 45,2 | 12,7 | 4,6 | 7,4 |

Elk van de objecten 'Gangbaar', 'Geïntegreerd I' en 'Geïntegreerd II' van de proefvelden is aan het eind van 1989 beplant met jonge appelbomen van acht rassen. De bomen staan in enkelvoudige rijen op een afstand van 3,0 m en de afstand tussen de bomen in de rijen is 1,25 m. De zwartstrook onder de bomenrijen is 1,2 m breed; het overige deel van de proefvelden is begroeid met gras (rijstroken). Elk van de objecten 'Gangbaar', 'Geïntegreerd I' en 'Geïntegreerd II' beslaat een oppervlakte van 0,5 ha.

Het onderzoek naar de uitspoeling van simazin werd uitgevoerd op het object met teeltsysteem 'Gangbaar', met een oppervlakte van 0,5 ha. Simazin werd hierop vanaf voorjaar 1990 jaarlijks toegepast. In Numansdorp was de dosering 1,5 kg werkzame stof per hectare zwartstrook. Dit komt overeen met 0,6 kg simazin per hectare voor het gehele oppervlak van object 'Gangbaar' (inclusief de grasstroken). De toepassingsdata waren: 24 april 1990, 24 mei 1991 en 18 mei 1992.

Te Zeewolde werd simazin jaarlijks toegepast in een dosering van 1 kg werkzame stof per hectare zwartstrook. De toepassingsdata waren: 4 mei 1990 (0,5 kg/ha) en 12 juni 1990 (0,5 kg/ha), 5 juni 1991 (1 kg/ha) en 2 juni 1992 (1 kg/ha). De jaarlijkse dosering komt overeen met 0,4 kg simazin per hectare voor het gehele oppervlak van het object 'Gangbaar' (inclusief de grasstroken).

De meeste watermonsters werden genomen in de periode april 1991 tot en met april 1992. Ter vergelijking werd een beperkt aantal monsters genomen op de objecten 'Geïntegreerd I' en 'Geïntegreerd II', waarop in het kader van het huidige experiment geen simazin wordt toegepast.

2.2 Neerslag en berekening

De hoeveelheid neerslag werd dagelijks gemeten op de proefbedrijven, waarbij de standaardregometer werd gebruikt. De cumulatieve hoeveelheden neerslag te Numansdorp in de periodes april 1990 tot en met maart 1991 (periode 1) en april 1991 tot en met april 1992 (periode 2) zijn weergegeven in figuur 1. Uit deze figuur zijn de hoeveelheid en de verdeling van de neerslag tussen de toepassingstijdstippen van simazin in het voorjaar af te lezen. De totale hoeveelheid neerslag in periode 1 was 607 mm; dit is 78% van het langjarig gemiddelde (775 mm). Voor de eerste 12 maanden van periode 2 was de neerslag te Numansdorp 644 mm; dit is 83% van het gemiddelde.

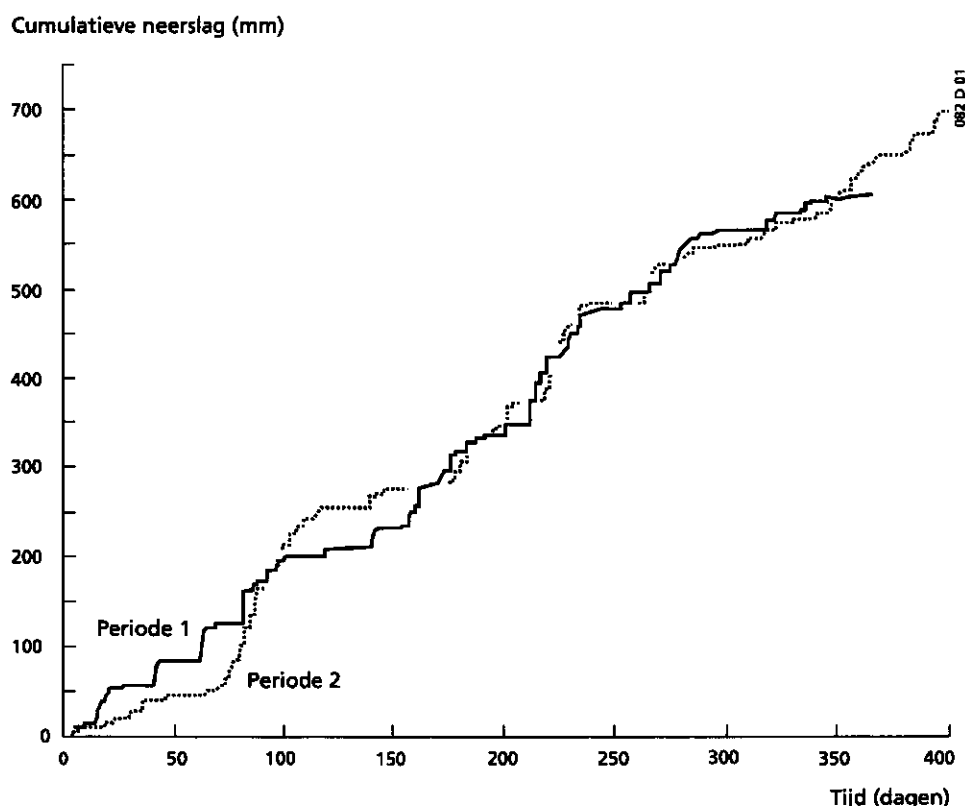


Fig. 1 Cumulatieve neerslag gemeten op het fruitteelt-proefbedrijf te Numansdorp.
Periode 1 = april 1990 tot en met maart 1991. Periode 2 = april 1991 tot en met april 1992.

De cumulatieve hoeveelheden neerslag te Zeewolde in de periodes april 1990 tot en met maart 1991 (periode 1) en april 1991 tot en met april 1992 (periode 2) zijn weergegeven in figuur 2. Deze meetreeks had drie korte onderbrekingen; de cijfers werden aangevuld met de waarden voor het regenstation Zeewolde gegeven door het KNMI (1991, 1992). De jaarlijkse hoeveelheden neerslag voor Zeewolde waren 577 mm (periode 1) en 705 mm (eerste 12 maanden van periode 2). Dit is resp. 74% en 91% van de langjarig gemiddelde neerslag voor ons land.

Bij dreiging van nachtvorstschade tijdens de vruchtzetting in het voorjaar werden de bomen te Numansdorp beregend met de vaste beregeningsinstallatie. Op 4 april 1990 werd beregend met 35 mm water en op 5 april 1990 met 22 mm. Dit was vóór de eerste toepassing van simazin (24 april 1990) in het kader van deze proef. Verder is in augustus 1990 een keer beregend met 60 mm, wegens de droogte en een defect aan de fertigatie-installatie. In 1991 bedroeg de nachtvorst-beregening: 12 mm op 20 april, 35 mm op 21 april en 15 mm op 24 april. Dit was vóór de tweede toepassing van simazin (op 24 mei 1991) in het kader van deze proef. De totale hoeveelheid neerslag plus beregening te Numansdorp in periode 1 was 724 mm. Voor de eerste twaalf maanden van periode 2 was de totale hoeveelheid neerslag plus beregening 706 mm.

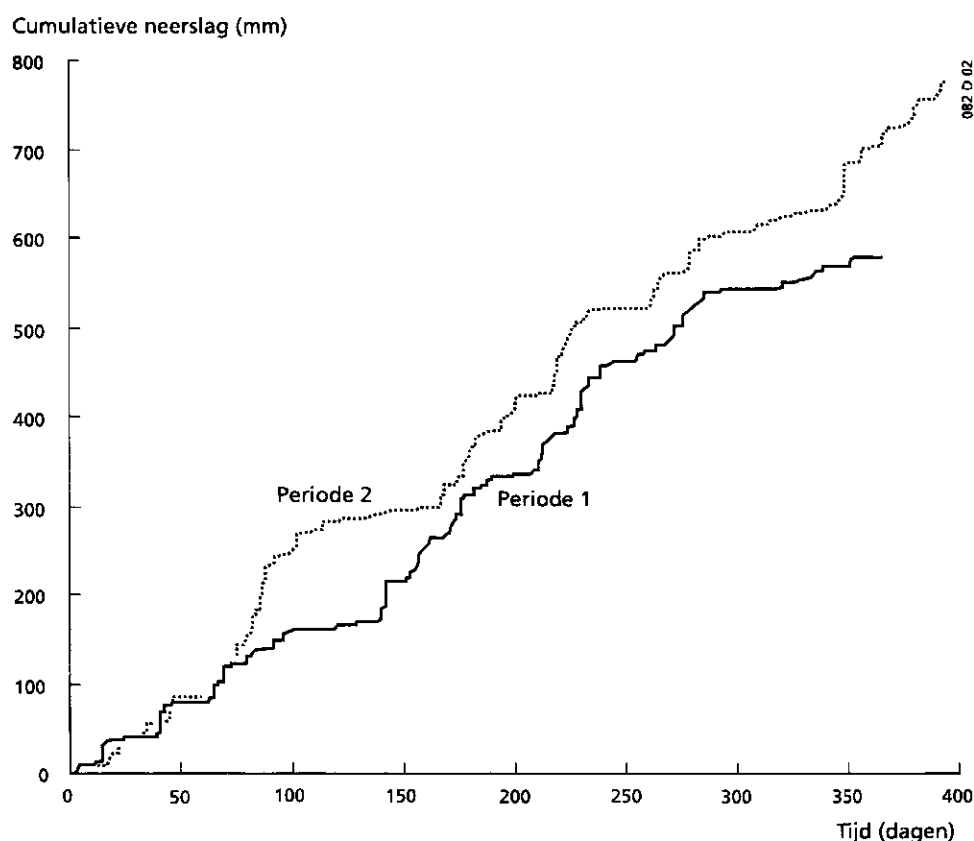


Fig. 2 Cumulatieve neerslag gemeten op het fruitteelt-proefbedrijf te Zeewolde.

Periode 1 = april 1990 tot en met maart 1991. Periode 2 = april 1991 tot en met april 1992.

Te Numansdorp werden de meststoffen toegediend via fertigatie. De leiding langs elke bomenrij bevatte twee druppelaars per boom, aan weerszijden van de stam. De toevoersnelheid was 4 liter per uur per boom. Verdeeld over de periode mei tot en met september werd via fertigatie omstreeks 200 liter voedingsoplossing per boom gegeven.

Te Zeewolde werd in 1990 geen nachtvorstberegening uitgevoerd. In 1991 werd met de vaste installatie in totaal 85 mm beregend in de periode 19 tot en met 24 april,

dus net vóór de grondwaterbemonstering op 25 april 1991. De totale hoeveelheid neerslag plus beregening in de eerste 12 maanden van periode 2 kwam daarmee op 790 mm. In 1992 werd geen nachtvorstberegening toegepast. Gezien de voedingsrijke toestand van de bodem van dit proefveld werd in 1990 en 1992 geen fertigatie toegepast; in 1991 vond dit in zeer beperkte mate plaats.

2.3 Bemonstering

2.3.1 Begingehalten in de bodem

Voorafgaand aan de eerste toepassing van simazin in het kader van het huidige veld-experiment werd de bodem bemonsterd in februari/maart 1990. Dit gebeurde om via chemische analyse de begingehalten van simazin, resulterend uit eerdere toepassing(en), te bepalen.

In Numansdorp vallen de huidige zwartstroken slechts gedeeltelijk samen met de eerdere zwartstroken. Omdat hierdoor een grote variatie in simazin-gehalte mogelijk is, zijn er eind februari 1990 per object ('Gangbaar', 'Geïntegreerd I', 'Geïntegreerd II') twee reeksen verzamelmonsters genomen. Hiervoor is elk object in twee deelobjecten verdeeld (zie figuur 3). Voor elk verzamelmonster is de huidige zwartstrook op 20 plaatsen bemonsterd. Op iedere plek zijn vijf lagen bemonsterd te weten: 0-0,2, 0,2-0,4, 0,4-0,6, 0,6-0,8 en 0,8-1,0 m. De eerste 0,2 m is bemonsterd met een vleugelboor (nauw). Monsters van de overige lagen zijn met een gutsboor gestoken. Tot aan de bemonsteringsdiepte werd eerst voorgeboord met de vleugelboor ter verwijding van het boorgat. Van de steekmonsters van elke laag werd het bovenste deel steeds verwijderd om zo geen materiaal van andere lagen mee te nemen. Het object 'Gangbaar' werd op vier extra plaatsen bemonsterd op stroken, waar vroeger de zwartstroken hebben gelegen.

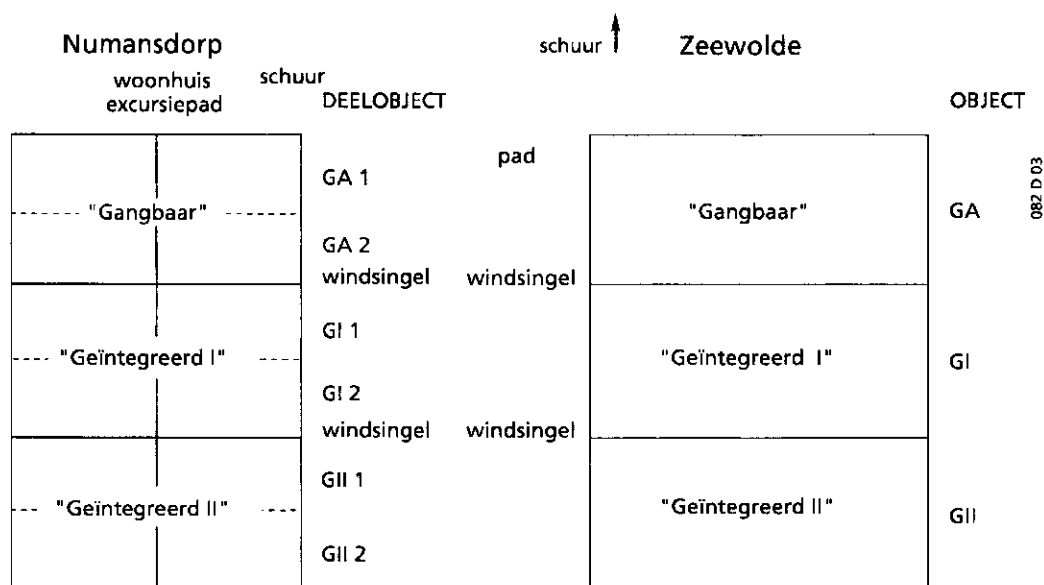


Fig. 3 Ligging van de objecten en deelobjecten, waarvan de bodem werd bemonsterd voor de bepaling van de begingehalten van simazin

Begin maart 1990 is in Zeewolde per object en per laag een verzamelmonster genomen (zie figuur 3). Voor elk verzamelmonster zijn de zwartstroken op 20 plaatsen bemonsterd. Op iedere plek zijn vijf lagen van elk 0,2 m dikte bemonsterd. De eerste 0,2 m is bemonsterd met een vleugelboor (nauw). De overige dieptes zijn met een zware gutsboor gestoken. Bij de vrij vaste laag van ongeveer 0,5 tot 0,8 m diepte was het veelal nodig een moker te gebruiken om de boor de grond in te slaan. Voor de diepte 0,8 tot 1,0 m was dit niet nodig, omdat zich op deze diepte weinig-gerijpte klei bevindt.

De volumieke massa van de toplaag van 0,2 m werd bepaald door het steken van drie grondkolommen (lengte 0,20 m; diameter 0,12 m) per proefveld met buizen met stalen snijring. De grondmassa werd gewogen en het vochtgehalte werd bepaald door drogen bij 105 °C. De droge volumieke massa die hieruit berekend werd, was voor Numansdorp 1300 kg/m³ en voor Zeewolde 1110 kg/m³.

2.3.2 Putwater en drainwater

Het proefveld te Numansdorp is gedraineerd op een diepte van circa 1,0 m en de drainafstand bedraagt 6,5 m. Afwisselend ligt er een drain van aarden buizen (ouder systeem) en een drain van kunststof ribbelbuis met kokos-omwikkeling (nieuwer systeem). De drains lopen uit in een verzameldrain aan de zuidzijde van het perceel en deze laatste stroomt in oostelijke richting uit in een sloot. In 1989 is in elk der objecten 'Gangbaar', 'Geïntegreerd I' en 'Geïntegreerd II' een drainbuis aangesloten op een put (diepte circa 1,5 m) om drainwater-bemonsteringen te kunnen uitvoeren. Vanuit de put loopt een relatief korte buis op drainhoogte naar de verzameldrain.

De putten zijn afgesloten met een deksel. De ligging van de bemonsteringsdrains en de putten is weergegeven in figuur 4.

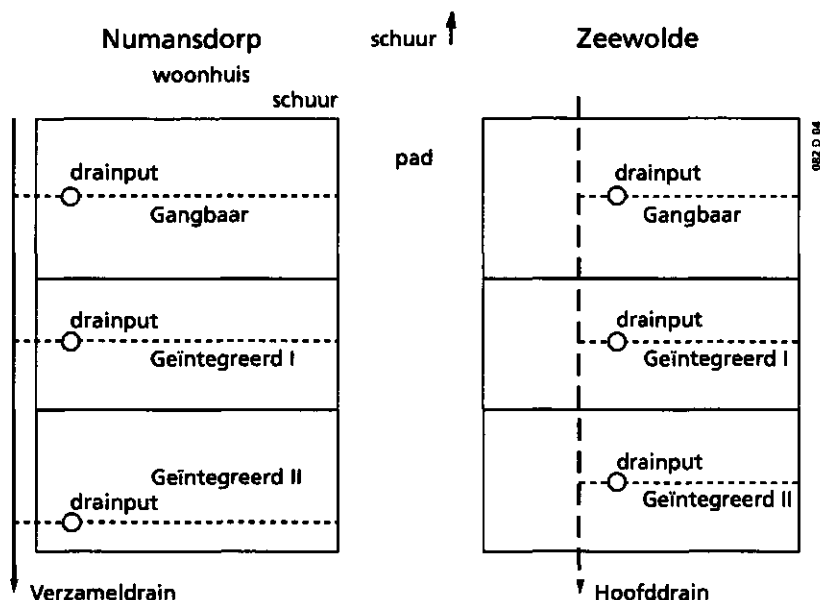


Fig. 4 Globale ligging van de bemonsteringsdrains, drainputten en verzamel-drain/hoofddrain in de objecten op de fruitteelt-proefbedrijven te Numansdorp en Zeewolde

Te Numansdorp liggen de drainbuizen en putten voor de waterbemonstering in een zwartstrook onder een bomenrij. Bij verwijdering van het deksel en bij bemonstering valt gemakkelijk grond (met simazin-residu) in de put, zodat verontreiniging van het water niet is te voorkomen. Het water in de putten staat veelal boven de uitmonding van de drains; de stromingsrichting van het water is daardoor niet zeker. Het putwater was zichtbaar vervuild. Via het voortdurend ledigen van de put, het lang laten uitstromen van het drainwater en het rechtstreeks opvangen van het uitstromende water is tenslotte getracht een schoon drainwatermonster te krijgen.

Op het proefveld te Zeewolde lopen de drainbuizen voor de ontwatering van zuid naar noord en ze monden uit in een sloot aan de noordzijde van het proefveld. Deze drains liggen op een diepte van afwisselend 1,2 en 1,4 m en de drainafstand is 24 m. In 1989 is op elk object een bemonsteringsdrain (diepte circa 1 m) geïnstalleerd van west naar oost. Deze drains monden uit in een put (diepte circa 1,5 m) die via een relatief korte afvoerbuis is verbonden met één van de hoofddrains. Ook hier zijn de putten afgesloten met een deksel. De ligging van de bemonsteringsdrains en putten is weergegeven in figuur 4.

Te Zeewolde liggen de bemonsteringsdrains en de putten in de grasstroken. Ook hier is er bij verwijdering van het deksel en het bemonsteren kans op het invallen van plantendelen en grond, die onder andere via verwaaien van spuitvloei-stof verontreinigd kunnen zijn met simazin. Het water in de putten stond regelmatig boven drainniveau en dit water was zichtbaar vervuild. Een probleem was verder dat waterafvoer door de te bemonsteren drainbuizen alleen optrad bij flinke neerslag en kort daarna, waardoor de bemonstering moeilijk was te plannen. Daartussen door waren er lange

periodes zonder afvoer. Bij vrij intensieve neerslag stroomde water uit de zuid-noord-hoofddrain (deels afkomstig van andere percelen) tijdelijk in de richting van de putten en bemonsteringsdrains (omgekeerde stroomrichting).

Omdat de bemonstering van drainwater en putwater enkele vragen opriep, zijn slechts oriënterende metingen voor dit water verricht. Voor de meeste analyses is overgestapt op het bemonsteren van grondwater via verticale buizen.

2.3.3 Plaatsing en bemonstering van grondwaterbuizen

Voor de bemonstering van het bovenste grondwater werden grondwaterstandsbuizen geplaatst. Deze buizen hadden een lengte van 2,0 m (voor diepte 1) en 2,5 m (voor diepte 2). De inwendige diameter van de buis was 45 mm en de wanddikte 2,5 mm. De meeste buizen hadden een filterlengte aan het ondereind van 0,5 m; enkele buizen hadden een filterlengte van 1,0 m. De onderkant van de buizen was afgesloten met een stop. Het filterstuk van de buizen werd voorzien van een omhulsel van geweven polyamide tegen het binnendringen van gronddeeltjes.

Op 14 maart 1991 werden de grondwaterbuizen geplaatst te Numansdorp. Twaalf buizen werden geplaatst in het object 'Gangbaar' en twee buizen in het object 'Geïntegreerd II'. De laatstgenoemde twee buizen leverden controlemonsters van een niet met simazin behandeld object. De onderkant van de buizen werd geplaatst op 1,6 m en 2,1 m onder het maaiveld. De positie en de aard van de buizen op het proefveld te Numansdorp zijn weergegeven in fig. 5.

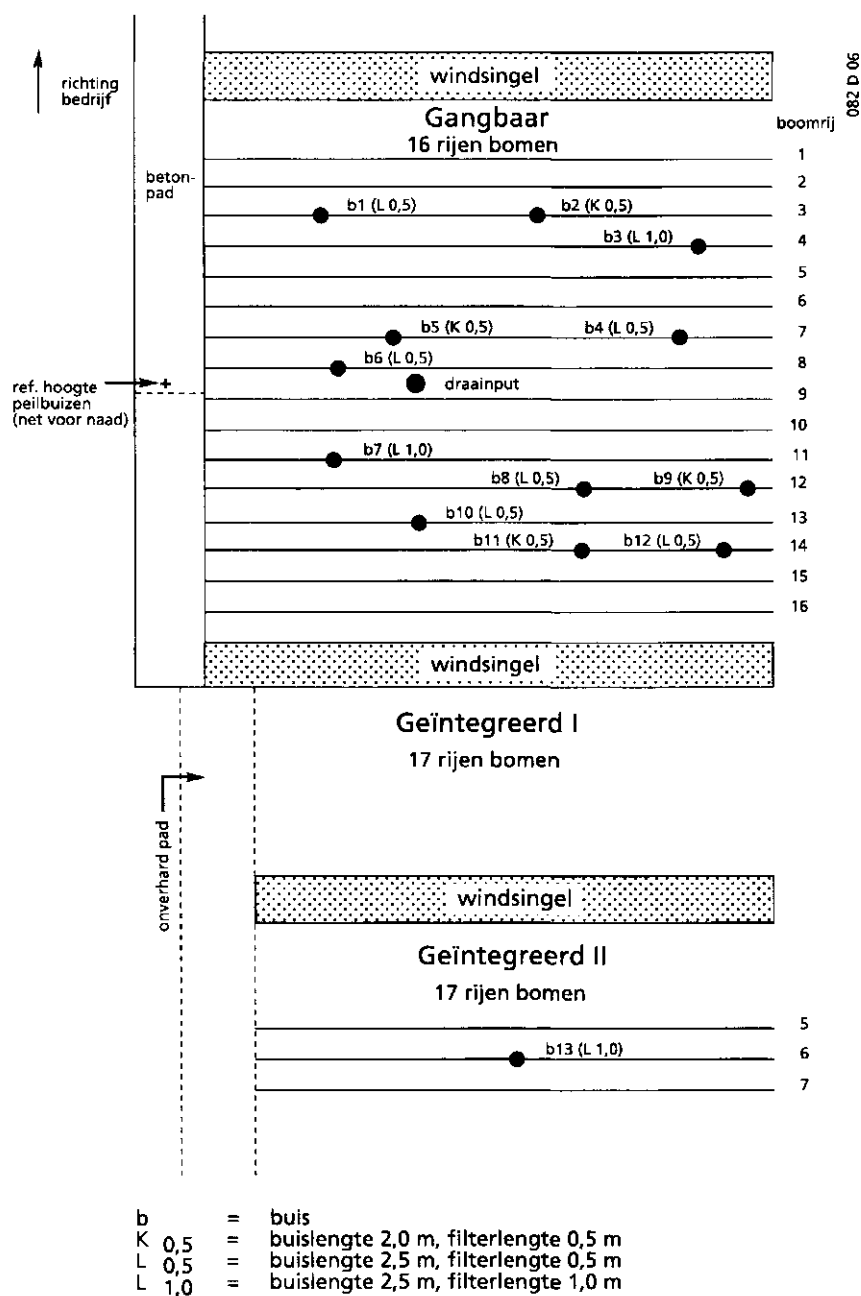


Fig. 6 Plaatsing van de grondwaterbuizen op het proefveld Geïntegreerde Fruitteelt te Zeewolde

De grondwaterbuizen werden geplaatst in de bomenrijen. Hiertoe werd een gat geboord met een brede vleugelboor (doorsnede 10 cm) tot 1 m diepte. Een schutbuis met stalen snijring aan de onderkant werd in het gat geplaatst. Met een smalle vleugelboor (doorsnede 6,5 cm) werd via de schutbuis verder geboord tot de gewenste diepte, waarbij de schutbuis steeds verder naar beneden werd gedrukt. De grondwaterbuis werd in de schutbuis geplaatst en het filter-gedeelte met polyamide omhulsel werd omgoten met fijn grind ter bevordering van de toestroming van grondwater.

De schutbuis werd verwijderd, waarna het gat tot boven filterhoogte werd aangevuld met grind. Het bovenste deel van het gat rond de grondwaterbuis werd gevuld met bentoniet (zwellt op met vocht) tot circa 0,1 m onder het maaiveld. Het resterende deel werd aangevuld met de oorspronkelijke grondlaag. De grondwaterbuis werd op maaiveld-niveau omgeven door een plastic kraag om waterstroming langs de buis (randeffect) te voorkomen. De buis werd afgesloten met een schroefdop, waarover een plastic zak werd gebonden.

De hoogte van de bovenkant van de grondwaterbuizen ten opzichte van een referentie-punt op maaiveld-niveau werd gemeten. De resultaten van deze hoogte-meting voor Numansdorp en voor Zeewolde zijn weergegeven in aanhangsel 1.

De diepte van de grondwaterspiegel werd gemeten met een peilklokje met maatband vóór het doorspoelen en bemonsteren van de buizen. De gemiddelde diepte ten opzichte van het maaiveld voor de twee proefvelden op de bemonsteringsdata is weergegeven in tabel 3. De standaardafwijking van de grondwaterstandsdiepte bedroeg voor Numansdorp circa 0,08 m en voor Zeewolde circa 0,18 m. Vooral bij Zeewolde waren de verschillen in deze diepte per plaats aanzienlijk.

Tabel 3 *Gemiddelde diepte van de grondwaterspiegel bij de proefvelden te Numansdorp en Zeewolde*

| Proefveld | Datum | | Diepte grondwaterspiegel (m) |
|------------|--------------|------|------------------------------|
| Numansdorp | 2 april | 1991 | 1,02 |
| | 1 oktober | 1991 | 0,73 |
| | 10 januari | 1992 | 0,75 |
| | 28 april | 1992 | 0,89 |
| Zeewolde | 2 april | 1991 | 1,12 |
| | 27 september | 1991 | 1,27 |
| | 6 januari | 1992 | 0,84 |
| | 23 april | 1992 | 0,92 |

Het grondwater werd bemonsterd door het plaatsen van een dunne roestvrij-stalen buis (inwendige diameter 5 mm) in de grondwaterbuis. De stalen buis was verbonden met een glazen fles (1 liter) met stop, waarin onderdruk werd aangebracht met een zuigpomp. Alvorens het grondwater te bemonsteren voor de simazin-analyses was het noodzakelijk de grondwaterbuizen enkele malen door te spoelen via leegzuigen. Dit werd gedaan om storende stoffen te verwijderen die voornamelijk uit het polyamide-omhulsel vrijkwamen. De buizen werden driemaal leeggezogen met een tussentijd van enkele dagen. Van enkele buizen werd steeds het grondwater bemonsterd en geanalyseerd om de afname van de storende stoffen te volgen. In het grondwater van Numansdorp waren al na de eerste keer leegzuigen geen storende stoffen meer in het gaschromatogram waarneembaar. Hetzelfde gold voor het Zeewolde grondwater na driemaal leegzuigen.

De toestroming van het grondwater vanuit de fijnzandige ondergrond te Numansdorp verliep vrij snel. Volgend op het leegzuigen van de grondwaterbuizen konden binnen

enkele uren de watermonsters voor de analyse van simazin worden genomen. Vanwege de kleiïge, weinig-gerijpte ondergrond in Zeewolde was de snelheid van toestroming van het grondwater naar de grondwaterbuis laag. Volgend op het leegzuigen van de buizen werd na circa 3 dagen het watermonster voor de analyse van simazin genomen.

2.4 Extractie

2.4.1 Grondmonsters

In het laboratorium werd elk verzamelmonster per bodemlaag enigszins aan de lucht gedroogd, waarna deze werd verfijnd in een snijmachine, gezeefd en goed gemengd. Van elk mengmonster werd 100 g grond afgewogen in Schott flessen (500 ml) met schroefdop. Aan de grond is 250 ml extractie-middel toegevoegd, bestaande uit acetonitril en water (70:30), met 2,5% ijsazijn (Smith & Milward, 1983). De inhoud werd 30 minuten intensief geschud op een schudmachine. Na een nacht staan werd de inhoud van de flessen opnieuw 30 minuten intensief geschud. Na bezinken werd 50 ml van de bovenstaande vloeistoflaag overgebracht in een 100 ml centrifugebuis en deze werd 10 minuten gecentrifugeerd bij 3500 omwentelingen per minuut. Een volume van 25 ml bovenstaand extract werd overgebracht in een 250 ml scheitrechter, waaraan tevens 100 ml NaCl-oplossing (100 g/l) en 2 ml NH_4OH (25%) werden toegevoegd. Het verder extraheren vond plaats met 50 ml dichloormethaan (gedest.), gevolgd door nog tweemaal extraheren met 25 ml dichloormethaan. De organische lagen zijn opgevangen in Kuderna-bollen en met de rotavapor tot bijna droog ingedampt. De indamprest werd in de buisjes gespoeld, die daarna in een waterbad van 40 °C werden geplaatst. Met een luchtstroom werd dichloormethaan verder afgedampt, waarna de indamprest werd opgelost in 5 ml aceton (gedest.) voor de gaschromatografische analyse. De recovery van deze methode was 76%. Gezien het oriënterend karakter van deze metingen werden de meetwaarden niet gecorrigeerd voor deze recovery.

2.4.2 Watermonsters

Een watermonster van 500 ml werd geëxtraheerd door 1 minuut krachtig te schudden met 50 ml dichloormethaan (gedest.) in een scheitrechter (1 liter). De dichloormethaanlaag werd afgetapt in een Kuderna-Danish-bol. Vervolgens werd het watermonster nog tweemaal geëxtraheerd, nu met 25 ml dichloormethaan. De in de bol verzamelde dichloormethaanfracties werden ingedampt tot enkele ml met een rotatiefilmverdamper bij 50 °C. Het restant dichloormethaan werd afgedampt tot juist droog met een stikstofstroom door de buis geplaatst in een waterbad bij 40 °C. Het indroogrestant werd opgelost in 1,5 ml aceton (gedest.). De concentratie-factor bij deze methode bedraagt zo ongeveer 300x. De extractie-efficiëntie werd bepaald door het toevoegen van een bekende massa simazin aan drainwatermonsters met zeer weinig simazin. De extractie-efficiëntie bedroeg 93% (aantal n = 6; standaard deviatie s.d.

= 3%). Gezien dit hoge percentage werden de meetwaarden niet gecorrigeerd voor deze efficiëntie.

2.5 Gaschromatografische bepaling van simazin

Ter vergroting van de betrouwbaarheid van de meting van lage gehalten en concentraties van simazin werden twee gaschromatografische analysemethoden gebruikt. Bij de eerste analyse-methode (methode 1), vooral gebruikt voor de grondextracten, werd simazin gemeten met een HP 5890-gaschromatograaf uitgerust met een thermionische stikstof-fosfor-detector (NPD). Er is gebruik gemaakt van een wide-bore CP-Sil-5 CB-kolom (lengte 25 m, inwendige diameter 0,53 mm), met als stationaire fase poly(dimethylsiloxaan) (filmdikte 5,1 μm). Het debiet van het draaggas (N_2) door de kolom was 10 ml/minuut. De gasdebieten door de NP-detector waren: waterstof 2,5 ml/minuut, stikstof 20 ml/minuut en lucht 90 ml/minuut. De injecties vonden plaats met een HP 7672 A-monsterwisselaar en er is splitless geïnjecteerd bij een temperatuur van 210 °C. De oven-temperatuur verliep volgens een temperatuurprogrammering: 5,5 minuut bij 190 °C; stijgsnelheid 40 °C/minuut; 0,5 minuut bij 240 °C. De detector-temperatuur was 300 °C. De retentietijd van simazin lag onder deze omstandigheden rond 4,7 minuut.

Bij de tweede analyse-methode (methode 2), gebruikt voor grondmonsters en watermonsters, werd simazin eveneens gemeten met een HP 5890 gaschromatograaf, uitgerust met thermionische NP-detector. De scheiding vond nu plaats in een mediumbore OV-17-kolom (lengte 25 m; inwendige diameter 0,25 mm) met stationaire fase 50% methyl-/50% fenyl silicone (filmdikte 0,22 μm). Het draaggas was stikstofgas met een debiet van 3 ml/minuut. Het injectievolume van 3 l werd splitless geïnjecteerd. De temperatuur van het injectiegedeelte was 240 °C en dat van het detectorgedeelte was 280 °C. De temperatuurprogrammering van de kolomoven verliep als volgt: gedurende 2 minuut op 55 °C, gevolgd door stijging met 40 °C/minuut naar 195 °C, handhaving gedurende 6,5 minuut, stijging naar 230 °C, handhaving 5,0 minuut. De hulp-gassen voor de detector waren: waterstof (3,5 ml/minuut), medicinale lucht (90 ml/minuut) en helium (27 ml/minuut). Het detectorsignaal werd gemeten met een HP 3392A-integrator. De retentietijd van simazin bij deze omstandigheden was 11,5 minuut. In combinatie met de concentratiefactor van 300x lag de bepalingsgrens voor de watermonsters op ongeveer 0,02 $\mu\text{g/l}$.

3 Resultaten en bespreking

3.1 Begingehalten in de bodem

De gehalten van simazin in de bodem van de proefvelden in februari/maart 1990, vóór de eerste toepassing in het kader van de proef Geïntegreerde Fruitproductie, werden eerst gemeten met gaschromatografische methode 1. Bij het berekenen van de gehalten uit de chromatogrammen werd voorlopig aangenomen dat de pieken en piekjes in het chromatogram met de retentietijd van simazin, geheel afkomstig waren van simazin. Bij de controlemetingen met methode 2 (zie later) bleek dat de analyse met methode 1 resulteerde in te hoge gehalten aan simazin. Daarom zijn de gehalten gemeten met methode 1 slechts in een aanhangsel weergegeven.

De gehalten gemeten met methode 1 in de bodem van het proefveld te Numansdorp lagen op een laag niveau (aanhangsel 2). Het gemiddelde van de gehalten was 0,016 mg simazin per kg grond ($n = 30$, s.d. = 0,004). Het gemiddelde gehalte in de toplaag (0,2 m) (0,021 mg/kg) was wat hoger dan de gehalten in de onderliggende lagen. De verschillen tussen de objecten 'Gangbaar', 'Geïntegreerd I' en 'Geïntegreerd II' waren klein. Ook op de plaatsen waar de huidige zwartstroken samenvallen met de oude zwartstroken, lag het gemiddelde simazingehalte op 0,016 mg/kg ($n = 5$, s.d. = 0,003). De hier weergegeven getallen omvatten simazin plus storende achtergrondverbindingen.

De resultaten van de metingen met gaschromatografische methode 1 voor de bodem van het proefveld te Zeewolde in maart 1990 zijn eveneens weergegeven in aanhangsel 2. In één monster van de toplaag (0,2 m) werd een relatief hoog gehalte van 0,075 mg/kg simazin gemeten. Het gemiddelde van de andere gehalten aan simazin in de bodem was 0,028 mg/kg ($n = 14$, s.d. = 0,006). Bij twee van de drie objecten was er geen duidelijk verband tussen het gehalte aan simazin en de diepte in de bodem (aanhangsel 2). Ook hier omvatten de weergegeven getallen simazin plus storende achtergrondverbindingen.

Het is opvallend dat de met methode 1 gemeten gehalten in de bodem te Zeewolde hoger liggen dan die bij het proefveld te Numansdorp, terwijl er in het verleden veel minder simazin is toegepast in Zeewolde. Ook de gelijkmatige verdeling van het gehalte met de diepte in de bodem te Zeewolde riep vragen op: de hoogste resterende gehalten zou men bovenin het profiel verwachten. Het was duidelijk dat er controlemetingen nodig waren via een methode met een betere scheiding tussen simazin en de achtergrondverbindingen.

De gehalten aan simazin gemeten met methode 2 in de bodem van de objecten van het proefveld te Numansdorp zijn weergegeven in tabel 4. De gehalten in de toplaag (0,2 m) waren het hoogst en het gemiddelde hiervan bedroeg 0,017 mg/kg ($n = 6$; s.d. = 0,003). De gehalten in de laag 0,2 tot 0,4 m waren duidelijk lager dan die in de toplaag; het gemiddelde gehalte in deze tweede laag was 0,007 mg/kg ($n = 6$;

s.d. = 0,002). De gehalten in de daaronder liggende lagen waren zeer laag met een gemiddelde waarde van 0,003 mg/kg. De gehalten gemeten met gaschromatografische methode 2 zijn veelal duidelijk lager dan die gemeten met methode 1 (aanhangel 2), met name beneden de toplaag. Dit geeft aan dat de invloed van storende achtergrondverbindingen kleiner is bij methode 2, maar ook bij deze methode kan er nog invloed zijn van storende verbindingen.

Tabel 4 *Gehalten van simazin in de bodem van de fruitteeltproefbedrijven te Numansdorp en Zeewolde in februari/maart 1990. Gemeten met gaschromatografische methode 2*

| Herkomst | Diepte (m) | Gehalte in grond (mg/kg) | | |
|--------------------------|------------|--------------------------|----------|-----------|
| | | Gangbaar | Geïnt. I | Geïnt. II |
| Numansdorp, deelobject 1 | 0-0,2 | 0,013 | 0,017 | 0,015 |
| | 0,2-0,4 | 0,006 | 0,005 | 0,008 |
| | 0,4-0,6 | <0,002 | 0,003 | 0,004 |
| | 0,6-0,8 | <0,002 | 0,002 | 0,006 |
| | 0,8-1,0 | <0,002 | 0,002 | 0,003 |
| Numansdorp, deelobject 2 | 0-0,2 | 0,023 | 0,018 | 0,016 |
| | 0,2-0,4 | 0,007 | 0,011 | 0,005 |
| | 0,4-0,6 | 0,003 | 0,003 | <0,003 |
| | 0,6-0,8 | 0,003 | 0,004 | 0,002 |
| | 0,8-1,0 | 0,003 | 0,003 | - |
| Zeewolde | 0-0,2 | 0,020 | 0,089 | 0,014 |
| | 0,2-0,4 | 0,013 | 0,010 | 0,006 |
| | 0,4-0,6 | 0,023 | 0,005 | 0,002 |
| | 0,6-0,8 | 0,002 | 0,004 | <0,002 |
| | 0,8-1,0 | <0,001 | 0,003 | <0,003 |

De bovengrens van de hoeveelheid simazin die in de bodem van het proefveld te Numansdorp nog aanwezig was volgens de metingen met methode 2, kan worden berekend. Het gehalte per laag werd vermenigvuldigd met de volumieke massa van de bodem en met de laagdikte, waarna de hoeveelheden per laag kunnen worden gesommeerd. De zo berekende hoeveelheid in de bodem te Numansdorp bedraagt 8,1 mg/m², wat overeenkomt met 13,5% van een jaarlijkse dosering van 0,6 kg/ha. Dit percentage kan te hoog zijn; het bevat een onbekende bijdrage van storende achtergrondverbindingen.

De gehalten aan simazin gemeten met methode 2 in de bodem van het proefveld te Zeewolde, zijn eveneens weergegeven in tabel 4. Eén relatief hoge waarde werd gemeten in de toplaag van object 'Geïntegreerd I': ruim vijf maal het gemiddelde gehalte in de andere twee toplagen. Het simazingehalte nam veelal af met de diepte tot zeer lage waarden in de onderste laag van 0,8 tot 1,0 m. Het gehalte in de laag 0,4 tot 0,6 m van object 'Gangbaar' was relatief hoog. Ook hier zijn de gehalten gemeten met methode 2 veelal duidelijk lager dan die gemeten met methode 1 (aanhangel 2), met name in de diepere lagen. Omdat zelfs bij methode 2 de scheiding tussen

simazin en storende achtergrondverbindingen mogelijk niet volledig was, kunnen de werkelijke gehalten aan simazin lager zijn dan die in tabel 4.

De bovengrens van de totale hoeveelheid simazin die in de bodem van het Zeewolde proefveld nog aanwezig was volgens de metingen met methode 2, kan worden berekend. Deze hoeveelheid was $14,2 \text{ mg/m}^2$, wat overeenkomt met 37% van een dosering van $0,38 \text{ kg/ha}$. Ook hier is er een onbekende bijdrage van storende achtergrondverbindingen. Omdat dit veld bij de toepassing van simazin in 1988 een praktijkperceel was, is de toenmalige dosering en de gelijkmatigheid ervan weinig zeker.

De metingen voor de bodemprofielen geven aan dat het moeilijk is om simazingehalten beneden de lage niveaus van $0,01 \text{ mg/kg}$ (Numansdorp) en $0,02 \text{ mg/kg}$ (Zeewolde) met zekerheid te meten. De analyses lijken dan ook alleen geschikt om de afname van het gehalte aan simazin in de toplagen te meten. Het volgen van het transport van zeer lage concentraties van het herbicide door de bodem naar het grondwater levert een aanzienlijk analyseprobleem op. Om deze reden is de analyseactiviteit in het vervolg van het onderzoek geconcentreerd op de residuen in het water dat uit de bodem stroomde.

3.2 Concentraties in putwater en drainwater

De concentraties van simazin gemeten in het putwater en drainwater van de proefveldobjecten te Numansdorp zijn weergegeven in tabel 5. De eerste bemonstering vond plaats in februari 1990, voordat simazin voor het eerst in het kader van deze proef werd toegepast. Voor dit tijdstip werden relatief lage concentraties in het putwater gemeten. De metingen voor februari 1991 tot juni 1991 geven in een aantal gevallen relatief hoge concentraties te zien, zowel voor het putwater als voor het drainwater. Daartegenover staan een aantal lage waarden. De metingen voor het object 'Gangbaar' zijn sterk wisselend: hoge waarden worden afgewisseld met lage waarden, soms kort na elkaar. Ook tussen duplo-monsters zijn er in enkele gevallen aanzienlijke verschillen. Opvallend is dat er enkele malen relatief hoge concentraties zijn gemeten voor de objecten 'Geïntegreerd I' en 'Geïntegreerd II' waar na 1988 geen simazin meer is toegepast. Ook hier zijn de verschillen tussen de duplo-monsters soms groot. Deze resultaten geven aan dat er aanzienlijke verontreiniging van het putwater met gronddeeltjes vanaf de bovenliggende zwartstrook heeft plaatsgevonden (zoals verwacht), ondanks de afsluiting van de put met een deksel op maaiveldniveau. Het blijkt niet mogelijk om bij duidelijk vervuild putwater (dat vaak boven drainniveau staat) zo maar schone drainwatermonsters te verkrijgen.

Bij de bemonstering in februari 1992 zijn de putten te Numansdorp eerst langdurig uitgepompt. Daardoor konden de drainbuizen langdurig uitstromen in de put, waarmee de vervuiling grotendeels kon worden weggespoeld. Bij deze bemonstering werden relatief lage concentraties (beneden $0,1 \text{ µg/l}$) gemeten (tabel 5). Enige resterende invloed van het vervuilde putwater kan hier echter niet worden uitgesloten.

Tabel 5 Concentraties van simazin gemeten in putwater en drainwater van de drie proefveldobjecten te Numansdorp

| Datum bemonstering (met herh.) | Put of drain | Concentratie simazin ($\mu\text{g/l}$) bij | | |
|--------------------------------------|-----------------|--|----------|-----------|
| | | Gangbaar | Geïnt. I | Geïnt. II |
| 20-02-90 (1) | put | 0,06 | 0,03 | 0,11 |
| 20-02-90 (2) | put | 0,06 | 0,04 | 0,05 |
| 04-02-91 (1) | put | 1,55 | 0,06 | 0,06 |
| 04-02-91 (2) | put | 1,55 | 0,13 | 0,32 |
| 25-02-91 | drain | 0,05 | 0,05 | --- |
| 07-05-91 (1) | drain | 0,05 | 0,06 | 1,31 |
| 07-05-91 (2) | drain | 2,91 | 0,05 | 5,17 |
| 21-06-91 (1) | drain | 0,29 | 0,02 | 3,18 |
| 21-06-91 (2) | drain | 0,32 | 1,99 | 5,35 |
| 17-02-92 (1) | drain | 0,05 | 0,02 | 0,04 |
| 17-02-92 (2) | drain | 0,05 | 0,03 | 0,03 |

De concentraties van simazin in het putwater en drainwater van de proefveldobjecten te Zeewolde zijn weergegeven in tabel 6. De eerste bemonstering, in april 1990, vond plaats voordat simazin voor het eerst in het kader van deze proef werd toegepast (alleen bij object 'Gangbaar'). Naast twee lage concentraties werd één wat hogere waarde gemeten. Bij de bemonsteringen in 1991, vanaf driekwart jaar na de eerste toepassing, werden bij het object 'Gangbaar' wat hogere waarden in het traject van 0,12 tot 0,20 $\mu\text{g/l}$ gemeten. De concentraties bij de objecten 'Geïntegreerd I' en 'Geïntegreerd II' lagen beneden 0,1 $\mu\text{g/l}$. Invloed door verontreiniging vanaf de bovenliggende grasstrook is waarschijnlijk en die lijkt bij het object 'Gangbaar' het grootst. Opvallend is dat de invloed van verontreiniging duidelijk lager is dan bij Numansdorp, vermoedelijk vooral omdat in Zeewolde de putten in de grasstroken liggen (geen directe bespuiting met simazin).

Tabel 6 Concentraties van simazin gemeten in putwater en drainwater van de drie proefveldobjecten te Zeewolde

| Datum bemonstering (met herh.) | Put of drain | Concentratie simazin ($\mu\text{g/l}$) bij | | |
|--------------------------------------|-----------------|--|----------|-----------|
| | | Gangbaar | Geïnt. I | Geïnt. II |
| 16-04-90 | put | 0,02 | --- | --- |
| 16-04-90 | drain | --- | 0,14 | 0,05 |
| 04-02-91 (1) | put | 0,12 | < 0,02 | 0,02 |
| 04-02-91 (2) | put | 0,15 | 0,02 | < 0,02 |
| 24-02-91 | drain | 0,20 | 0,06 | 0,03 |
| 20-12-91 | drain | --- | < 0,02 | < 0,02 |

Bij de situatie te Numansdorp, waarbij men in een aanzienlijk deel van het jaar drainwater kan bemonsteren, kan door het langdurig laten uitstromen van de drainbuizen worden getracht relatief schone drainwatermonsters te krijgen. Door de ligging van de putten in de (behandelde) zwartstroken is het gevaar van verontreiniging via invalende grond etc. echter steeds aanwezig.

Bij de situatie te Zeewolde treedt er slechts in korte periodes waterafvoer uit de bemonsteringsdrains op, waardoor de bemonstering moeilijk is te plannen. In periodes met intensieve neerslag kan de waterstroming vanuit de hoofddrain naar de putten (in omgekeerde richting) een probleem vormen.

3.3 Concentraties in het grondwater

De concentraties van simazin gemeten op vier tijdstippen in het grondwater van het proefveld te Numansdorp zijn weergegeven in tabel 7. In veel gevallen lag de concentratie beneden de bepalingsgrens van 0,02 µg/l. In alle gevallen lag de concentratie beneden 0,10 µg/l, meestal ruimschoots daaronder. Meetbare spoortjes simazin kwamen veelal voor in serie, in monsters uit dezelfde grondwaterbuis (buizen 2, 4 en 11). Voor buis 11 werd driemaal een concentratie tussen 0,05 en 0,1 µg/l gemeten, voor buis 12 éénmaal. De concentratie van simazin in het grondwater van de buizen 13 en 14, in object 'Geïntegreerd II' (geen simazintoepassing), lag steeds beneden de bepalingsgrens.

Tabel 7 Concentraties van simazin gemeten in het grondwater van het proefveld te Numansdorp

| Buis nr. | Concentratie (µg/l) op | | | |
|----------|------------------------|----------|----------|----------|
| | 22-04-91 | 01-10-91 | 10-01-92 | 28-04-92 |
| 1 | < 0,02 | < 0,02 | < 0,02 | < 0,02 |
| 2 | 0,02 | 0,04 | 0,03 | 0,02 |
| 3 | < 0,02 | < 0,02 | < 0,02 | < 0,02 |
| 4 | < 0,02 | 0,03 | 0,03 | 0,03 |
| 5 | < 0,02 | < 0,02 | < 0,02 | < 0,02 |
| 6 | < 0,02 | 0,03 | < 0,02 | < 0,02 |
| 7 | 0,02 | 0,02 | < 0,02 | 0,02 |
| 8 | < 0,02 | < 0,02 | < 0,02 | < 0,02 |
| 9 | < 0,02 | 0,02 | < 0,02 | < 0,02 |
| 10 | < 0,02 | < 0,02 | < 0,02 | < 0,02 |
| 11 | 0,07 | 0,09 | 0,06 | 0,04 |
| 12 | < 0,02 | 0,08 | < 0,02 | < 0,02 |
| 13 | < 0,02 | < 0,02 | < 0,02 | < 0,02 |
| 14 | < 0,02 | < 0,02 | < 0,02 | < 0,02 |

Voor de grondwatermonsters (buizen 1 t/m 12) uit object 'Gangbaar' (jaarlijks behandeld met simazin) te Numansdorp was 77% van de concentraties kleiner dan of gelijk aan 0,02 µg/l (tabel 7). Voor 92% van deze monsters was de concentratie lager dan 0,05 µg/l. De meetbare waarden werden niet uitgebreid gecontroleerd op een eventuele bijdrage van achtergrondverbindingen; de gegeven concentraties dienen dan ook beschouwd te worden als maximale waarden.

De concentraties van simazin gemeten op vier tijdstippen in het grondwater van het proefveld te Zeewolde, zijn weergegeven in tabel 8. In de meeste gevallen lag de

concentratie in monsters uit de eerste 12 buizen, in het object 'Gangbaar' (jaarlijks behandeld met simazin), boven de bepalingsgrens van 0,02 µg/l. De concentratie van simazin in het grondwater van buis 13, in object 'Geïntegreerd II' (geen simazintoe-passing), lag steeds beneden de bepalingsgrens.

Tabel 8 Concentraties van simazin gemeten in het grondwater van het proefveld te Zeewolde

| Buis nr. | Concentratie (µg/l) op | | | |
|----------|------------------------|----------|----------|----------|
| | 25-04-91 | 30-09-91 | 09-01-92 | 27-04-92 |
| 1 | 0,13 | 0,04 | 0,05 | 0,04 |
| 2 | 0,05 | 0,34 | 0,10 | 0,09 |
| 3 | 0,20 | < 0,02 | 0,09 | 0,04 |
| 4 | 0,06 | 0,20 | 0,24 | 0,13 |
| 5 | 0,07 | 1,25 | 0,16 | 0,11 |
| 6 | < 0,02 | < 0,02 | < 0,02 | < 0,02 |
| 7 | 0,04 | - | 0,06 | 0,04 |
| 8 | < 0,02 | < 0,02 | 0,06 | 0,05 |
| 9 | 0,08 | 0,08 | 0,09 | 0,06 |
| 10 | 0,10 | 0,09 | 0,10 | 0,07 |
| 11 | 0,11 | 0,62 | 0,18 | 0,19 |
| 12 | 0,07 | 0,02 | 0,13 | 0,12 |
| 13 | < 0,02 | < 0,02 | < 0,02 | < 0,02 |

Het gemiddelde van de concentraties in de grondwatermonsters uit object 'Gangbaar' (buis 1 t/m 12) te Zeewolde (tabel 8) was 0,12 µg/l. Voor 68% van deze monsters was de simazinconcentratie kleiner dan of gelijk aan 0,1 µg/l en voor 91% was deze kleiner dan of gelijk aan 0,2 µg/l. Voor twee monsters werden concentraties boven 0,5 µg/l gemeten: 0,62 µg/l (buis 11) en 1,25 µg/l (buis 5). De meetbare waarden werden niet uitgebreid gecontroleerd op een bijdrage van achtergrondverbindingen, zodat de gegeven waarden als maxima dienen te worden beschouwd.

De concentraties in het bovenste grondwater werden gemeten midden onder de behandelde zwartstroken. De grasstroken, die samen 60% van de oppervlakte van de proefveldobjecten uitmaken, zijn niet behandeld. Verwacht mag worden dat de gemiddelde concentratie voor het grondwater onder het gehele proefveldobject ongeveer de helft of wat minder is dan het gemiddelde van de gemeten concentraties.

3.4 Enkele controlemetingen voor watermonsters

De analyse met één methode van zeer lage concentraties in watermonsters van veldexperimenten geeft slechts beperkte zekerheid. Storende achtergrondverbindingen kunnen een bijdrage leveren aan de meetwaarden. Analyse met een tweede methode kan de mate van zekerheid vergroten dat de metingen grotendeels simazin betreffen. Een reeks extracten van grondwatermonsters uit Zeewolde, waarin simazin werd gemeten met methode 2, werd eveneens geanalyseerd met gaschromatografische methode 1.

Een belangrijk verschil is dat bij methode 2 gebruik wordt gemaakt van een intermediair-polaire stationaire fase (methyl-/fenyl-silicone) in de scheidingskolom, terwijl bij methode 1 een apolaire stationaire fase [poly(dimethylsiloxaan)] wordt gebruikt.

De resultaten van de analyses voor de watermonsters met de twee methodes zijn weergegeven in tabel 9. De twee metingen geven concentraties van dezelfde orde van grootte. Het gemiddelde van de verhouding tussen de concentraties gemeten met de methodes 2 en 1 is 0,97 ($n = 13$; s.d. = 0,14). De controle analyses vergroten dus de zekerheid dat simazin inderdaad bij het gemeten concentratieniveau aanwezig is in de watermonsters.

Tabel 9 *Gaschromatografische analyse met twee methoden van simazin in een reeks grondwatermonsters uit Zeewolde*

| Monster | | Bemonsterings-datum | Concentratie ($\mu\text{g/l}$) bij | |
|---------|----|---------------------|--------------------------------------|-----------|
| | | | methode 2 | methode 1 |
| buis | 2 | 30-09-91 | 0,34 | 0,31 |
| buis | 4 | 30-09-91 | 0,20 | 0,31 |
| buis | 5 | 30-09-91 | 1,25 | 1,45 |
| buis | 11 | 30-09-91 | 0,62 | 0,77 |
| buis | 4 | 09-01-92 | 0,24 | 0,23 |
| buis | 5 | 09-01-92 | 0,16 | 0,15 |
| buis | 10 | 09-01-92 | 0,10 | 0,10 |
| buis | 11 | 09-01-92 | 0,18 | 0,16 |
| buis | 12 | 09-01-92 | 0,13 | 0,14 |
| buis | 4 | 27-04-92 | 0,13 | 0,14 |
| buis | 5 | 27-04-92 | 0,11 | 0,12 |
| buis | 11 | 27-04-92 | 0,19 | 0,17 |
| buis | 12 | 27-04-92 | 0,12 | 0,11 |

In de beginperiode van het project moest een aantal putwater- en drainwater-monsters langer worden bewaard, voordat extractie kon plaatsvinden. Om de invloed van het bewaren op de concentratie van simazin na te gaan werd een bewaarproef ingezet. Een bekende hoeveelheid simazin werd toegevoegd aan drie putwatermonsters uit Numansdorp, aan één putwatermonster uit Zeewolde en aan twee drainwatermonsters uit Zeewolde. De beginhoeveelheid werd berekend uit de vooraf gemeten concentratie en de toegevoegde hoeveelheid. Na 464 dagen bewaren bij de gebruikelijke bewaar-temperatuur van 4 °C (in het donker) werden de watermonsters geëxtraheerd en geanalyseerd. De verhouding tussen de eindhoeveelheid simazin en de beginhoeveelheid in het watermonster was 1,03 ($n = 6$; s.d. = 0,13). De conclusie is dat er in deze periode geen meetbare afname optrad bij bewaren.

Zes grondwatermonsters van het proefveld te Zeewolde, waarin simazin concentraties van 0,18 $\mu\text{g/l}$ tot 1,25 $\mu\text{g/l}$ waren gemeten, werden opnieuw geëxtraheerd. De oplossingen in aceton werden door het DLO-Rijks-Kwaliteitsinstituut voor Land- en Tuinbouwproducten te Wageningen geanalyseerd met gaschromatografie plus massaspectrometrische detectie (GC-MS). De aanwezigheid van simazin in de zes monsters

werd bevestigd (W.A. Traag, persoonlijke mededeling, 1993). Ook de orde van grootte van de concentraties werd door deze metingen bevestigd.

4 Conclusies

Bij de aanvang van de proef (begin 1990) resteerde in de bodem te Numansdorp maximaal 13,5% van de vroegere jaarlijkse dosering aan simazin van 0,6 kg/ha. In de bodem te Zeewolde was maximaal 37% over van een vroegere dosering (in 1988) van 0,38 kg/ha. Deze percentages omvatten een onbekende bijdrage van storende achtergrondverbindingen.

Vanwege de invloed van achtergrondverbindingen bij de analyse van bodemonsters is het moeilijk om het transport van zeer lage concentraties simazin door de bodem naar het grondwater te volgen.

De concentraties van simazin in watermonsters konden worden gemeten via gaschromatografie met behulp van thermionische NP-detectie, waarbij de bepalingsgrens zeer laag was (0,02 µg/l).

In het putwater en drainwater van de bedrijven werden zeer wisselende concentraties simazin gemeten. Zowel uit waarnemingen als uit de metingen blijkt dat er vervuiling met materiaal vanaf het maaiveld plaatsvindt. De concentraties in het water bemonsterd via putten in de behandelde zwartstroken, liggen aanzienlijk hoger dan in het water bemonsterd via putten in de onbehandelde grasstrook.

Na het langdurig uitpompen van de drainputten en het laten uitstromen van de drainbuizen te Numansdorp konden tenslotte redelijke drainwatermonsters worden verkregen.

De zeer korte afvoerperiode voor de drainbuizen en de soms omgekeerde stroomrichting van het drainwater naar de drainputten te Zeewolde leveren problemen op voor de bemonstering.

In alle grondwatermonsters genomen via grondwaterstandsbuizen op het proefveld te Numansdorp lag de concentratie aan simazin beneden 0,1 µg/l, de EG-norm voor drinkwater.

Het gemiddelde van de concentraties simazin gemeten in de grondwatermonsters genomen uit het behandelde object 'Gangbaar' te Zeewolde was 0,12 µg/l. Van deze monsters lag 68% beneden 0,1 µg/l, terwijl 91% beneden 0,2 µg/l lag. De twee hoogste waarden waren 0,62 µg/l en 1,25 µg/l. In enkele grondwatermonsters uit het object 'Geïntegreerd II' werd geen simazin aangetoond.

Op grond van het relatief hoge organische-stofgehalte van de bodem te Zeewolde zou men relatief weinig uitspoeling van simazin verwachten. Mogelijk speelt uitspoeling via preferente stroombanen in deze kleigrond een rol.

Extracten van grondwatermonsters uit Zeewolde, met duidelijk meetbare concentraties, werden onderworpen aan een tweede gaschromatografische methode. Daarbij werd dezelfde orde van grootte van de concentraties simazin gemeten als met de eerste methode.

Aangezien het bovenste grondwater midden onder de behandelde zwartstroken werd bemonsterd kan worden verwacht dat het residuniveau voor het hele proefveldobject (inclusief de grasstroken) ongeveer de helft is van het gemiddelde van de gemeten residuniveaus.

In een proef, waarin watermonsters gedurende meer dan een jaar bij 4 °C in het donker werden bewaard, werd geen meetbare omzetting van simazin gemeten.

Intrekgebieden van grondwaterwinningen voor de drinkwatervoorziening worden slechts voor een beperkt deel gebruikt voor de fruitteelt, zodat slechts een klein deel van zo'n intrekgebied wordt behandeld met de lage dosering simazin in deze teelt. Gezien de optredende verdunning mag worden verwacht, dat de concentratie simazin in het opgepompte water als gevolg van deze toepassing duidelijk beneden de EG-drinkwaternorm ligt.

Ter voorkoming van nachtvorstschade in het voorjaar (veelal in april) worden de bomen soms beregend met enkele tientallen mm water per nacht. De kans op uitspoelen van spoortjes simazin kan worden verminderd door het middel pas na de periode met nachtvorstrisico toe te passen.

Fertigatie leidt tot het zeer plaatselijk infiltreren van water in de bodem, waardoor de kans op uitspoelen van bestrijdingsmiddelresidu wordt vergroot. Bij het gelijkmatig verdelen van de watergiften in de tijd wordt dit risico verminderd.

Literatuur

BOESTEN, J.J.T.I. & A.M.A. VAN DER LINDEN, 1991. 'Modeling the influence of sorption and transformation on pesticide leaching and persistence'. *J. Environ. Qual.* 20: 425-435.

KNMI, 1991, 1992. *Maandoverzicht neerslag en verdamping in Nederland*. De Bilt. Koninklijk Nederlands Meteorologisch Instituut. 60ste en 61ste Jaargang.

SMITH, A.E. & L.J. MILWARD, 1983. 'Comparison of solvent systems for the extraction of diclofop acid, picloram, simazine, and triallate from weathered field soils'. *J. Agric. Food Chem.* 31: 633-637.

WERTHEIM, S.J., 1990. 'Nieuwe inzichten proberen in te passen in proef GF (Geïntegreerde Fruitproductie)'. *De Fruitteelt* 13: 32-33.

WORTHING, C.R. & R.J. HANCE, 1991. *The pesticide manual. A world compendium*. Farnham, Surrey, UK. The British Crop Protection Council. pp. 763-764.

NIET-GEPUBLICEEERDE BRONNEN

CTB, 1990. *Milieufiche voor simazin*. Wageningen. Commissie Toelating Bestrijdingsmiddelen.

KOLK, J.W.H. VAN DER & M. LEISTRA, 1990. *Uitspoeling en effecten op het bodemleven van bestrijdingsmiddelen bij enkele teeltsystemen in de fruitteelt; een inventariserend onderzoek*. Wageningen, DLO-Staring Centrum. Vertrouwelijk rapport 1.

Aanhangsel 1

De hoogte van de bovenkant van de grondwaterstandsbuizen ten opzichte van het referentiepunt

A. Numansdorp

| Buisnummer | Hoogte (cm) | Buisnummer | Hoogte (cm) |
|------------|----------------|------------|----------------|
| 1 | 21,6 | 8 | 38,9 |
| 2 | 35,2 | 9 | 40,3 |
| 3 | 27,4 | 10 | 45,0 |
| 4 | 34,4 | 11 | 40,1 |
| 5 | 33,6 | 12 | 36,8 |
| 6 | 27,6 | 13 | -- |
| 7 | 44,1 | 14 | -- |

-- = niet opgemeten

B. Zeewolde

| Buisnummer | Hoogte (cm) | Buisnummer | Hoogte (cm) |
|------------|----------------|------------|----------------|
| 1 | 57,3 | 8 | 51,3 |
| 2 | 37,8 | 9 | 32,1 |
| 3 | 62,6 | 10 | 56,1 |
| 4 | 54,3 | 11 | 32,6 |
| 5 | 42,3 | 12 | 50,1 |
| 6 | 58,5 | 13 | 49,8 |
| 7 | 59,1 | | |